

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-306152

(43)Date of publication of application : 19.11.1993

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F216/18
C08F220/28
C08F222/02
C08F299/02
C08L 29/10
C08L 35/00

(21)Application number : 05-025636

(71)Applicant : W R GRACE & CO
NOF CORP

(22)Date of filing : 15.02.1993

(72)Inventor : KOYATA HIDEO
HONDA SUSUMU

(30)Priority

Priority number : 04 28143 Priority date : 14.02.1992 Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve workability and placeability while preventing fluidity from being lowered with the elapse of time (slump loss) by using the mixture of specified copolymers composed of alkenyl ether and maleic anhydride as a cement dispersant.

CONSTITUTION: (A) copolymer of maleic anhydride and alkenyl ether shown by the formula of $R1O(AO)mR2$ (AO represents one, two or more mixtures of 2-18C oxyalkylene; R1 represents 2-5C alkenyl; R2 represents 1-4C alkyl and (m) is 1 to 40), hydrolytic product thereof or at least one kind of salt thereof and (B) copolymer of alkenyl ether shown by the formula of $R1O(AO)nR2$ (AO, R1 and R2 are the same as the case of (A) and (n) is 100 to 150) and maleic anhydride (with the same molar ratio as (A)) are mixed by weight ratio of 95:5 to 5:95 so that the cement dispersant can be obtained. The quantity of use is 0.05-5 prt.wt.% to 100 prt.wt.% of cement.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3342525

[Date of registration] 23.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-306152

(43) 公開日 平成5年(1993)11月19日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 24/26		Z H		
C08F216/18	MKY	6904-4J		
220/28	MML	7242-4J		
222/02	MLU	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-25636	(71) 出願人	590001706 ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー・コーン W R GRACE & CO-CONN アメリカ合衆国ニューヨーク州10036-779 4, ニューヨーク, アベニュー・オブ・ジ・アメリカス 1114
(22) 出願日	平成5年(1993)2月15日	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(31) 優先権主張番号	特願平4-28143	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外5名)
(32) 優先日	平4(1992)2月14日		
(33) 優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 セメントモルタル、コンクリートなどのセメント組成物に配合し、その作業性、施工性を大幅に改善することを可能とするセメント分散剤組成物を提供する。

【構成】 (a) 成分として、下記の一般式 (I)

$R_1O(AO)_nR_2 \cdots (I)$

で示されるアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、

(b) 成分として、下記の一般式 (II)

$R_1O(AO)_nR_2 \cdots (II)$

【ただし、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物で、 R_1 は炭素数2～5のアルケニル基、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基、 m , n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で m は1～40、 n は100～150である。】で示されるアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体とを含み、前記(a)成分と前記(b)成分との重量比が95～5:5～95である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 成分として、下記の一般式 (I)
 $R_1O(AO), R_2 \cdots (I)$

【ただし、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物で、2種以上のときはブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R_1 は炭素数2～5のアルケニル基、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～40である。】で示されるアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体で、そのモル比が30～70：70～30である共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩の1種または2種以上と、

(b) 成分として、下記の一般式 (II)

$R_1O(AO), R_2 \cdots (II)$

【ただし、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物で、2種以上のときはブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R_1 は炭素数2～5のアルケニル基、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数で100～150である。】で示されるアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体で、そのモル比は30～70：70～30である共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩の1種または2種以上とを含み、

前記(a)成分と前記(b)成分との重量比が95～5：5～95であるセメント分散剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はセメントまたはセメント配合物の分散剤に関するものであり、詳しくはセメントモルタル、コンクリートなどのセメント組成物に配合し、その流動性の経時的低下（以下スランブロスと呼ぶ）を防止することで、その作業性、施工性を大幅に改善することを可能とするセメント分散剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体やその誘導体をセメント用添加剤として用いる技術は、特開昭63-285140号公報、および特開平2-163108号公報等で公知であり、これらの公報中には、この共重合体を使用することによりスランブロスが改善されることが示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】スランブロスは、コンクリート業界最大の問題であり、この問題の解決に多くの研究者が種々の方法を試みているが、未だ十分な解決策は見つかっていない。そのため、この問題の早期解決について強く渴望されている。

【0004】

【問題点を解決するための手段および作用】本発明者ら

は、以上の問題点を解決すべく鋭意研究した結果、特開昭63-285140号公報および特開平2-163108号公報に示す技術中において、ある特定の分子構造をもつ共重合体が顕著にスランブロス防止に有効であることを見だし、本発明をなすに至った。

【0005】すなわち、本発明のセメント分散剤組成物は、(a)成分として、下記の一般式 (I)

$R_1O(AO), R_2 \cdots (I)$

【ただし、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物で、2種以上のときはブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R_1 は炭素数2～5のアルケニル基、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～40である。】で示されるアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体で、そのモル比が30～70：70～30である共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩の1種または2種以上と、

(b)成分として、下記の一般式 (II)

$R_1O(AO), R_2 \cdots (II)$

【ただし、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物で、2種以上のときはブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R_1 は炭素数2～5のアルケニル基、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数で100～150である。】で示されるアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体で、そのモル比が30～70：70～30である共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩の1種または2種以上とを含み、前記(a)成分と前記(b)成分との重量比が95～5：5～95であることを特徴とする。

【0006】本発明のセメント分散剤組成物は、従来のセメント分散剤に比べ、著しくスランブロス低減性に優れ、しかも低凝結遅延性であり、また硬化後の強度にも全く悪影響を与えないものである。

【0007】特に、前記(a)成分と前記(b)成分とは前記混合比の範囲で任意に使用することができ、最適な比率を選ぶことにより、あらゆるセメント組成物においてスランブロスをゼロにすることを可能とするものである。

【0008】前記一般式 (I) および前記一般式 (II) において、 R_1 で示される炭素数2～5のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、3-メチル-3-ブテニル基等があるが、汎用的であるアリル基が最も好ましい。

【0009】AOで示される炭素数2～18のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシドデシレン基、オキシテトラデシレン基、オキシヘキサデシレン基、オキシオクタデシレン基などがある

が、特に炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基が好ましい。

【0010】 R_1 で示される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基等がある。炭素数が 5 以上の場合には、モルタルやコンクリート組成物中に連行する空気量が多くなるため、低空気量を求める場合には炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を選ぶとよい。

【0011】オキシアルキレン基の平均付加モル数 m が 1 ~ 40 である前記 (a) 成分は、単独で使用した場合には、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド高縮合物系セメント分散剤、スルホン化メラミン樹脂系セメント分散剤、リグニンスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤等のような従来型のセメント分散剤とほぼ同等の性質を示すセメント分散剤となる。

【0012】一方、オキシアルキレン基の平均付加モル数 n が 100 以上である前記 (b) 成分は、経時に伴うスランプを増大させる効果がある。特に、 n の値が大きいほどその効果は大きくなる傾向を示す。そのため、前記 (b) 成分を単独的に使用した場合には、経時的なセメント組成物の流動性の増大に伴い、材料分離を引き起こすことがあるため、他のセメント分散剤と組み合わせ使用することが好ましい。

【0013】 n の値は 100 以上であれば特に限定されないが、製造の容易性とスランプ保持性のバランスから判断すると 100 ~ 150 が好ましい。

【0014】すなわち、前記 (a) 成分と前記 (b) 成分とバランスよく組み合わせ使用することにより、あらゆるセメント組成物においてスランプロスをゼロにすることを可能とする。その混合比は、前記 (a) 成分および前記 (b) 成分中のオキシアルキレン基の平均付加モル数によって異なり、また配合や試験条件等の違いにより一義的に決められないが、95 ~ 5 : 5 ~ 95、好ましくは 80 ~ 20 : 20 ~ 80 の範囲において使用することが好ましい。混合比が上記範囲外において十分なスランプ保持性が得られないか、または経時的な流動性の増加のために材料分離を起こす危険性がある。

【0015】また、本発明のセメント分散剤組成物は、その他の公知のセメント混和剤、例えば空気連行剤、防水剤、強度増進剤、硬化促進剤等との併用も可能であり、さらに必要に応じて消泡剤を添加して使用することもできる。

【0016】本発明のセメント分散剤組成物が優れたスランプ保持性を示す理由は未だ明らかではないが次のように推察される。

【0017】すなわち、オキシアルキレン基の付加モル数が 1 ~ 40 である前記 (a) 成分が早期においてセメント粒子の分散性を高める作用をする傍ら、オキシアルキレン基の付加モル数が 100 ~ 150 である前記

(b) 成分は、緩慢にセメント分散剤として作用する。さらに、セメント粒子に吸着した共重合体から伸びるポリオキシアルキレン基のまわりに水層が形成され、これに伴う立体的障害によりセメント粒子の分散性を長時間保持する。それゆえ、本発明のセメント分散剤組成物は優れた分散性能ならびに優れたスランプロス防止性能を併せ持っている。前記 (a) 成分および前記 (b) 成分である共重合体は、前記一般式 (I) あるいは前記一般式 (II) の化合物と無水マレイン酸とを過酸化水素を用いて共重合させることによって容易に得ることができる。それらの共重合体のモル比は 30 ~ 70 : 70 ~ 30 より選ばれるが、好ましくは 50 : 50 である。その際、スチレン、 α -オレフィン、酢酸ビニル等の他の共重合可能な成分を、多くとも該共重合体を製造する際の単量体の合計量の 30 重量%まで混合して共重合させてもよい。また、該共重合体は、無水物、加水分解物、あるいはその塩のいずれをも用いることができる。該共重合体の加水分解物は、共重合した無水マレイン酸単位が加水分解してマレイン酸単位となったものである。

【0018】該共重合体の加水分解物の塩は、このマレイン酸単位が塩を形成したものであり、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩の他、アンモニウム塩や有機アミン塩等がある。

【0019】本発明のセメント分散剤組成物の使用量は、一般にセメント 100 重量部に対し、0.05 ~ 2 重量部であり、好ましくは 0.1 ~ 1 重量部である。配合量が少なすぎると期待した効果は得られず、また多すぎると材料分離を起こしたり凝結遅延を起こすこともあり好ましくない。

【0020】本発明のセメント分散剤組成物は、普通ポルトランドセメント、早強セメント、超早強セメント、高炉セメント、中庸熱セメント、フライアッシュセメント、耐硫酸塩セメント等の各種セメント、ならびに石膏等のセメント以外の水硬性材料にも使用することができる。

【0021】本発明のセメント分散剤組成物は、混練水に混ぜて使用する方法、あるいは既に練り上がったコンクリート中に後添加する方法等のいずれの方法を使用してもよい。

【0022】

【発明の効果】本発明のセメント分散剤組成物は、モルタルやコンクリート等のセメント組成物に対して著しい硬化遅延をもたらすことなく高い流動性を発揮し、しかも優れたスランプロス防止効果を有しているため、土木や建築関係の工事において著しく作業性の改善を図ることができる。

【0023】したがって、本発明のセメント分散剤組成物は種々の用途への応用が可能であり、レデーミクストコンクリート用の流動化剤や高性能 AE 減水剤として、

あるいはコンクリート2次製品製造用高性能減水剤として有効に使用できるものである。

【0024】以下、本発明のセメント分散剤組成物について実施例をもって詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

(共重合体の製造) 本発明組成物に係る一般式(I)又は(II)の化合物と無水マレイン酸とのモル比1:1の共重合体を特開平1-297411号公報に開示された方法

アルケニルエーテル: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	1668.0g
無水マレイン酸	308.7g
tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	16.2g
トルエン	556.0g

反応終了後、約10mmHgの減圧下に110℃でトルエンを留去して褐色の粘性液体である共重合体を得た。

【0028】

【製造例2】

共重合体(b)の製造

アルケニルエーテル: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}\text{CH}_3$	1524.0g
無水マレイン酸	102.9g
ベンゾイルパーオキシド	9.1g
トルエン	508.0g

反応終了後、約10mmHgの減圧下に110℃でトルエンを留去して常温で褐色の固体である共重合体を得た。

【0030】

【製造例3】

共重合体(c)の製造

アルケニルエーテル:	1644.0g
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_{15}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}\text{C}_4\text{H}_9$ (ランダム状付加物)	
無水マレイン酸	102.9g
ベンゾイルパーオキシド	8.6g
トルエン	556.0g

反応終了後、約10mmHgの減圧下に110℃でトルエンを留去して黄色の粘性液体である共重合体を得た。

【0032】

【製造例4】

共重合体(d)の製造

アルケニルエーテル:	1864.0g
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_8(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$ (ブロック状付加物)	
無水マレイン酸	205.8g
アゾビスイソブチロニトリル	13.0g
トルエン	621.0g

反応終了後、約10mmHgの減圧下に110℃でトルエンを留去して黄色の粘性液体である共重合体を得た。

【0034】

【製造例5】

共重合体(e)の製造

アルケニルエーテル: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	2566.0g
--	---------

に基づき下記の方法により製造した。

【0026】

【製造例1】

共重合体(a)の製造

下記の成分を、冷却管、窒素ガス吹き込み管、温度計及び攪拌器を備えた4つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80~90℃に昇温して7時間攪拌することにより共重合反応を行った。

【0027】

下記の成分を、冷却管、窒素ガス吹き込み管、温度計及び攪拌器を備えた4つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80~90℃に昇温して7時間攪拌することにより共重合反応を行った。

【0029】

下記の成分を、冷却管、窒素ガス吹き込み管、温度計及び攪拌器を備えた4つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80~90℃に昇温して7時間攪拌することにより共重合反応を行った。

【0031】

下記の成分を、冷却管、窒素ガス吹き込み管、温度計及び攪拌器を備えた4つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で75~85℃に昇温して7時間攪拌することにより共重合反応を行った。

【0033】

下記の成分を、冷却管、窒素ガス吹き込み管、温度計及び攪拌器を備えた4つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で90~100℃に昇温して3時間攪拌することにより共重合反応を行った。

【0035】

7
無水マレイン酸
ベンゾイルパーオキシド
トルエン

8
51.5g
13.0g
427.7g

反応終了後、約10mmHgの減圧下に110℃でトルエンを留去して常温で褐色の固体である共重合体を得た。

に示す。

【0037】

【表1】

【0036】製造された共重合体の数平均分子量を表1

表 1

共重合体の種類	一般式 (I) および (II) の化合物	数平均分子量
共重合体 (a)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	2.0万
共重合体 (b)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}\text{CH}_3$	2.0万
共重合体 (c)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}\text{C}_4\text{H}_9$ ¹⁾	3.5万
共重合体 (d)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$ ²⁾	3.0万
共重合体 (e)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{115}\text{CH}_3$	4.5万

¹⁾ ランダム状付加物

²⁾ ブロック状付加物

【0038】

【実施例1～5】表2に示す調合に基づき、50リットル強制練りミキサーを用い、40リットルのコンクリート材料と表3に示す所定のセメント混和剤を投入し、90秒間練り混ぜを行い、スランブ18cm、空気量4～5%（目標の空気量にするためデンカグレース社製空気連行剤AE-140Dを使用）の流動化コンクリートを調整した。練り上がり後、練り舟に排出し、所定の回数の練り返しを行い、30分毎に60分後までのスランブおよび空気量の経時変化を測定した。

【0039】なお、スランブ、空気量、凝結時間および圧縮強度の測定方法、ならびに圧縮強度用供試験体の作製方法はすべて日本工業規格（JIS-A6204）に準拠して行った。結果を表4に示す。

【0040】

【比較例1～5】実施例1～5と同様の操作を行い、比較用の流動化コンクリートを調整した。その結果を表4に示す。

【0041】

30 【表2】

調合：

表 2

W/C (重量%)	S/S+G (容量%)	単位量 (kg/m ³)			
		C	W	S	G
51.9	49.5	320	166	892	948

ブレンコンクリートからの減水率：18%

使用材料：

セメント (C)：普通ポルトランドセメント（3銘柄等量混合、比重3.16）

水 (W)：水道水

細骨材 (S)：大井川産（比重2.60、粗粒率2.76）

粗骨材 (G)：青梅産碎石（比重2.64、粗粒率6.60）

【表3】

表 3

区分	セメント混和剤の種類	添加量 (対セメントwt%)
実施例 1	共重合体 (a) / 共重合体 (e)	0.10/0.10
実施例 2	共重合体 (a) / 共重合体 (e)	0.05/0.20
実施例 3	共重合体 (b) / 共重合体 (e)	0.17/0.05
実施例 4	共重合体 (c) / 共重合体 (e)	0.12/0.12
実施例 5	共重合体 (d) / 共重合体 (e)	0.14/0.08
比較例 1	共重合体 (a)	0.17
比較例 2	共重合体 (b)	0.19
比較例 3	共重合体 (a) / 共重合体 (b)	0.09/0.09
比較例 4	共重合体 (e)	0.32
比較例 5	ナフタレンスルホン酸系高性能 A E ¹⁾ 減水剤 (市販品)	0.72

¹⁾ 商品名: レオビルド SP-9N (株式会社エヌエムビー製)

【表 4】

表 4

区分	混練り直後		30分後		60分後		凝結時 間の 遅れ ¹⁾ (分)	圧縮強度 (kg/cm ²) 28日
	スラ ンプ (cm)	空気量 (%)	スラ ンプ (cm)	空気量 (%)	スラ ンプ (cm)	空気量 (%)		
実施例 1	18.2	4.2	18.5	4.4	18.0	4.0	+70	472
実施例 2	18.0	4.5	19.3	4.2	19.0	4.2	+40	485
実施例 3	18.5	4.6	19.2	4.8	18.3	4.2	+60	488
実施例 4	18.2	4.4	18.8	4.4	18.2	4.1	+65	468
実施例 5	18.8	4.8	19.3	4.6	18.5	4.4	+70	475
比較例 1	18.3	4.5	15.2	4.5	11.5	4.4	+105	465
比較例 2	18.5	4.3	15.8	4.5	12.0	4.3	+80	463
比較例 3	18.6	4.2	15.3	4.2	12.0	4.4	+90	465
比較例 4	18.0	4.5	>25	3.2	>25	3.6	+25	478
比較例 5	18.5	4.2	16.6	3.8	13.2	3.5	+90	465

¹⁾ プレーンコンクリートからの遅れ時間

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
299/02	MRS	7442-4J		
C08L 29/10	LGZ	6904-4J		
35/00	LHR	7921-4J		

(72) 発明者 小谷田 秀雄
神奈川県横浜市泉区緑園 4 丁目 2-1 サ
ンステージ緑園都市 2 番館 105

(72) 発明者 本多 進
東京都大田区南雪谷 4-7-9